

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-168151

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月23日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 G 18/32

C 0 8 G 18/32

A

B 4 1 J 2/01

B 4 1 M 5/00

E

B 4 1 M 5/00

C 0 9 B 67/46

B

C 0 9 B 67/46

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

D 0 6 P 5/00

1 1 1 A

審査請求 未請求 請求項の数16 F D (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-265086

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月12日

(72) 発明者 野口 弘道

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(31) 優先権主張番号 特願平8-287293

(32) 優先日 平8(1996)10月11日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 春田 昌宏

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(72) 発明者 小池 祥司

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

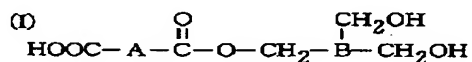
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水溶性付加重合体、それを用いた水系インク、該水系インクを用いたインクジェット記録方法及びインクジェット捺染方法

(57) 【要約】

【課題】 分散染料の水系分散媒体として良好に使用し得る水溶性付加重合体の提供、インクジェット記録方法で布帛等の繊維構造物に滲みのない、深みのある高濃度色画像を形成することが可能な水系インク、該水系インクを用いたインクジェット記録方法、及びインクジェット捺染方法の提供。

【解決手段】 少なくとも下記一般式 (I) で表わされるカルボキシル化ジオールとポリイソシアナートとから得られた付加重合体であって、且つ酸価が100~250である水溶性付加重合体、これを用いた水系インク、該水系インクを用いたインクジェット記録方法、及びインクジェット捺染方法。



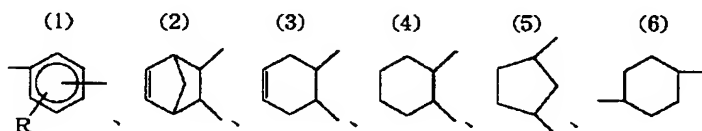
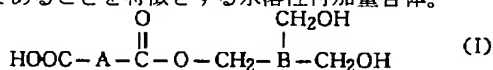
(但し、式中、Aは芳香族或いは環状脂肪族構造を有する多塩基酸の残基、又は脂肪族多塩基酸の残基。又、Bは3価の脂肪族残基)

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも下記一般式 (I) で表わされるカルボキシル化ジオールとポリイソシアナートとから得られた付加重合体であって、且つ酸価が 100～250であることを特徴とする水溶性付加重合体。



〔上記 (1) 中の R は水素原子、カルボキシル基又はアルキル基を表わす。〕

【請求項 3】 一般式 (I) における残基 A が、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、トリメリット酸、エンディック酸 (3, 6-エンドメチレンテトラヒドロフタル酸)、テトラヒドロフタル酸、シクロペンタン 1, 3-ジカルボン酸、シクロヘキサン 1, 4-ジカルボン酸及びこれらの酸無水物から選ばれたジカルボン酸に由来する残基である請求項 1 に記載の水溶性付加重合体。

【請求項 4】 一般式 (I) における残基 A が、アジピン酸、コハク酸、マロン酸、セバシン酸及びフマル酸から選ばれたジカルボン酸に由来する残基である請求項 1 に記載の水溶性付加重合体。

【請求項 5】 一般式 (I) における残基 B が、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、トリメチロールメタン、2-ヒドロキシメチル-1, 6-ヘキサンジオール、2-ヒドロキシメチル-1, 4-ブタンジオールから選ばれた脂肪族多価アルコールに由来する残基である請求項 1 に記載の水溶性付加重合体。

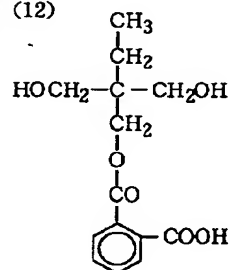
【請求項 6】 数平均分子量が、2, 500～30, 000の範囲にある請求項 1 に記載の水溶性付加重合体。

【請求項 7】 一般式 (I) で表わされるカルボキシル化ジオールが、以下に挙げた式 (12)～(18)の中から選択される化合物である請求項 1 に記載の水溶性付加重合体。

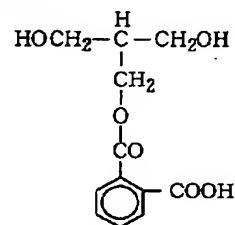
(但し、式中、A は芳香族或いは環状脂肪族構造を有する多塩基酸の残基、又は脂肪族多塩基酸の残基であり、B は 3 価の脂肪族残基である。)

【請求項 2】 一般式 (I) における残基 A が、以下に挙げた式 (1)～(6)の中から選択される請求項 1 に記載の水溶性付加重合体。

化合物 (12)

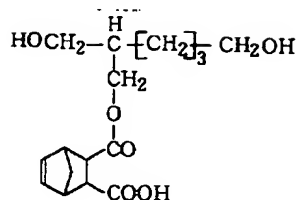


化合物 (13)

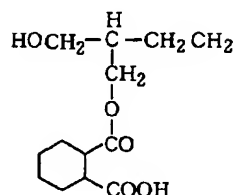


3

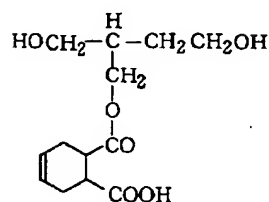
化合物 (14)



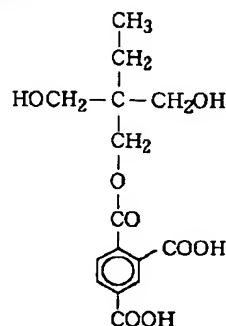
化合物 (15)



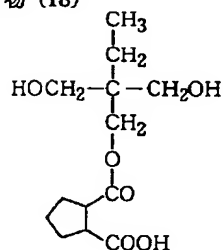
化合物 (16)



化合物 (17)



化合物 (18)



【請求項 8】 ポリイソシアナートが、2, 4-トリレンジイソシアナート、2, 6-トリレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、m-フェニレンジイソシアナート、p-フェニレンジイソシアナート、

4

4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、テトラメチレンジイソシアナート、イソフロレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、ビス(イソシアナート)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、リジンジイソシアナート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ビフェニレンジイソシアナート、1, 5-ナフタレンジイソシアナート、1, 5-テトラヒドロナフタレンジイソシアナートの中から選択される請求項 1 に記載の水溶性付加重合体。

【請求項 9】 分散染料と、該分散染料の分散媒体としての水溶性ウレタンポリマーと、水とを含む水系インクにおいて、前記水溶性ウレタンポリマーが請求項 1～請求項 8 のいずれか 1 項に記載の水溶性付加重合体であり、且つ前記分散染料の平均粒子径が 80～250 nm の範囲にあることを特徴とする水系インク。

【請求項 10】 分散染料と水溶性ウレタンポリマーとを、重量比 100:30～100:200 の範囲で含む請求項 9 に記載の水系インク。

【請求項 11】 更に、多価アルコール及び/又は多価アルコールのモノアルキルエーテルを含む請求項 9 に記載の水系インク。

【請求項 12】 pH が、5～10 の範囲にある請求項 9 に記載の水系インク。

【請求項 13】 インクジェット方式によりインクを被記録材に付与して記録を行うインクジェット記録方法において、前記インクが請求項 9～請求項 12 のいずれか 1 項に記載の水系インクを用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 14】 インクに熱エネルギーを作用させてインクを吐出する請求項 13 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 15】 インクジェット方式によりインクを布帛に付与して記録を行うインクジェット捺染方法において、前記インクが請求項 9～請求項 12 のいずれか 1 項に記載の水系インクを用いることを特徴とするインクジェット捺染方法。

【請求項 16】 インクに熱エネルギーを作用させてインクを吐出する請求項 15 に記載のインクジェット捺染方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水溶性付加重合体（より具体的には、水溶性ウレタンポリマー）、及びこれを分散染料の分散媒体として用いた水系インクに関し、更に、該水系インクを用いたインクジェット記録方法及びインクジェット捺染方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、①ウレタン変性ビニル系重合体の水性分散液及びその製造方法に関する技術（特公昭

63-14723号公報参照)や、②ポリウレタンポリウレタ水性分散液(特開平7-268055号公報参照)、或いは、③水性ポリウレタン樹脂(特開平8-27242号公報参照)、更には、④水性ポリウレタン分散液を顔料インクの製造に供する技術(特開昭63-37160号公報参照)等、水性ポリウレタンの製造法及びそのインクへの応用技術については公知である。これら公知技術において、顔料等の分散剤に用いられている公知のポリウレタンは、水溶液としてではなく、ポリウレタンの粒子が水に懸濁した状態の水分散液の形態で用いられている。

【0003】一方、簡易な画像形成方式として、インクジェット記録方法を用いて水系インクで無版印刷を行う方式が提案されている。一般に、この記録方式に、上記したような水分散液からなるインクを用いる場合には、インクジェット記録システムそれ自身が要請する基本的な事柄として、水に懸濁している粒子の平均粒子径が250nm以下の微粒子状態にあること、10%程度の固形分を有するものであっても粘度が3センチポイズ以下であるような低粘度のものであること、更に、分散状態が安定に維持された微粒子分散体であることが要求される。

【0004】これに対して、従来から分散染料を水系媒体中に分散させる技術は知られている。先ず、分散染料の水分散のための代表的な分散剤としては、例えば、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物、リグニンスルホン酸等が挙げられ、又、分散剤として用いられた界面活性剤としては、特開昭48-14888号公報、特開昭50-100386号公報、特開昭54-2484号公報、特開昭55-54353号公報等に開示されている物質が知られている。ここに挙げた技術は、いずれも既存の染色法において工業的に行われている分散法に利用されるものである。しかし、これらの従来の材料技術では、上記したインクジェット記録システムが要請する250nm以下の平均粒子径を持つ低粘度の微粒子分散体を効率よく安定に得ることはできない。

【0005】一方、顔料を水系媒体中に微粒子分散させる技術は、筆記具用インク、インクジェット記録用インク、フォトレジスト及び電子写真用液体現像剤等の分野で実用化されている。しかし、これらの技術や材料を、分散染料のサブミクロン領域での微粒子分散に適用したとしても、望むような結果は得られ難い。

【0006】現在、水系の顔料分散において使用されている分散剤及び分散方法によれば、非常に安定な分散体が製造されるようになってきており、これらの分散体がインクや塗料として用いられ、印刷或いは塗布されて画像形成がなされた場合には、耐水性及び耐摩耗性等が発現されて優れた画像形成が行われる。これは、分散剤が保護コロイドとして強固に顔料粒子に吸着しているからであると考えられる。しかしながら、このことは、一端

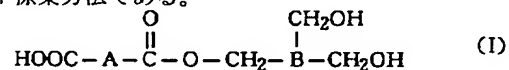
吸着されたものを化学的或いは物理的に再び脱着させることは容易ではないことを意味している。それ故に、上記した水系の顔料分散において使用されている分散剤を布帛の染色に用いた場合には、布帛染色工程における染色後に分散剤を除去しなければならないという要請と相矛盾することになる。更に、布帛の染色に用いる場合には、安定で微小な粒子径の状態分散させるということ共に、布帛染色工程に対して安定した適性が付与されているかが重要になる。しかし、前記した従来の水系の顔料分散において使用されている分散剤及び分散方法では、これらの要請を満足し得る安定性の高い分散体を収率よく得ることは極めて困難である。

【0007】

【発明の解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、従来公知の分散剤に比べて、分散染料に対して効率よく、且つより安定した分散状態を付与し得る水系分散剤を提供することであり、とりわけ分散染料の水分散媒体として良好に使用し得る水溶性付加重合体を提供することである。加えて、本発明の目的は、インクジェット記録方法によって布帛等の繊維構造物に画像を形成した場合において見られた従来技術の問題点を解消し、布帛等の繊維構造物に滲みのない、深みのある高濃度色画像を形成することが可能な、布帛等への染色工程において要請される適性が十分に付与された水系インク、該水系インクを用いたインクジェット記録方法、及びインクジェット捺染方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的は、以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、少なくとも下記一般式(I)で表わされるカルボキシル化ジオールとポリイソシアナートとから得られた付加重合体であって、且つ酸価が100~250であることを特徴とする水溶性付加重合体、これを用いた水系インク、該水系インクを用いたインクジェット記録方法、及びインクジェット捺染方法である。



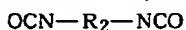
(但し、式中、Aは芳香族或いは環状脂肪族構造を有する多塩基酸の残基、又は脂肪族多塩基酸の残基であり、Bは3価の脂肪族残基である。)

【0009】

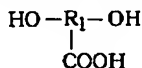
【発明の実施の形態】以下に、好ましい実施の形態を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。先ず、本発明の水溶性付加重合体は、カルボキシル化ジオールとポリイソシアナート、特に、ジイソシアナートとの付加重合によって得られる水溶性ウレタンポリマーである。下記に水溶性ウレタンポリマーを得るために用いる基本的な原料と、その構造例を示した。本発明の水溶性付加重合体は、この際に使用するカルボキシル化ジオールとして、

上記一般式 (I) で表わされる化合物を使用したことを第1の特徴とする。

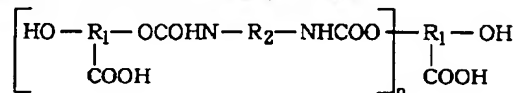
(ジイソシアナート)



(カルボキシル化ジオール)



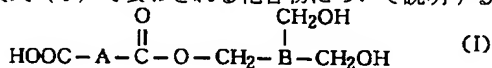
(水溶性ウレタンポリマーの基本的な構造)



(式中、 R_1 はカルボン酸と多価アルコールのエステルの残基を表わし、 R_2 はジイソシアナート化合物の残基を表わす。 n は1～100のいずれかの整数を表わす。)

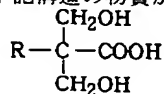
【0010】更に、本発明の水溶性付加重合体の第2の特徴は、その酸価が100～250の範囲にあることである。即ち、本発明の水溶性付加重合体は、分散染料の分散媒体として良好に使用し得るものであることを目的としているが、水溶性ウレタンポリマーの酸価が100よりも小さいと、これを分散染料の分散媒体に使用して水系微粒子分散インクとした場合に、布帛等への染色工程において、還元洗浄性が不十分となって、得られる染色物の風合いが損なわれる。一方、酸価が250よりも大きいと、微粒化の水準、分散効率の低下が生じ、水系微粒子分散インクの安定性が低下する傾向にある。尚、本発明の水溶性付加重合体を分散染料の分散媒体として使用する場合は、数平均分子量が2,500～30,000の範囲内のものを使用することが好ましい。

【0011】次に、上記に挙げたような基本的な構造を有する本発明の水溶性付加重合体の製造原料について説明する。先ず、本発明の水溶性付加重合体の第1の特徴であるカルボキシル化ジオール成分として使用する下記一般式 (I) で表わされる化合物について説明する。



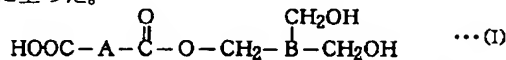
(但し、式中、Aは芳香族或いは環状脂肪族構造を有する多塩基酸の残基、又は脂肪族多塩基酸の残基であり、Bは3価の脂肪族残基である。)

本発明で用いる一般式 (I) で表わされる化合物は、上記したように、2個の水酸基と1個のカルボキシル基を有する構造の化合物であるが、このようなものとしては、例えば、従来から水溶性のポリウレタンの製造原料に用いられている下記構造の物質が知られている。



式中のRは1～3個の炭素原子を有するアルキル基であり、上記式で表される化合物の具体例としては、例えば、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロール酪酸、2,2-ジメチロール吉草酸等が挙げられる。しかし、これらの脂肪族系のカルボキシル化ジオールを用いて得られる水溶性のポリウレタンは、分散染料の水系分散媒体として用いた場合に、最良の性能を与えるものであるとは言い難かった。具体的には、水系微粒子分散インクとした場合に、分散染料の分散性、インクの保存性及び発色性において十分なものとは言えず、先に挙げた本発明の目的に対して良好な結果を与えるものではなかった。

【0012】これに対し、本発明者らが鋭意検討した結果、下記一般式 (I) で表わされるカルボキシル化ジオールを水溶性ウレタンポリマーのジオール成分原料として用いれば、分散染料の水系の分散媒体として用い、水系微粒子分散インクとした場合に、分散染料の分散性、インクの保存性及び発色性において最良の性能を与える水溶性ウレタンポリマーが得られることを知見して本発明に至った。



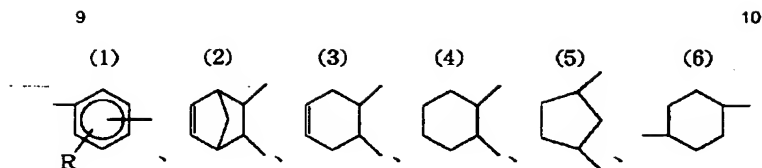
(但し、式中、Aは芳香族或いは環状脂肪族構造を有する多塩基酸の残基、又は脂肪族多塩基酸の残基であり、Bは3価の脂肪族残基である。)

【0013】以下、本発明において使用する上記一般式 (I) で表わされるカルボキシル化ジオールの調製方法について説明する。本発明において使用する一般式

(I) で表わされるカルボキシル化ジオールは、例えば、トリヒドロキシ化合物とポリカルボン酸無水物とからハーフエステル化合物として下記に述べるような方法で調製される。ハーフエステル化合物は、通常、各種の多塩基酸と3価の脂肪族アルコールとの縮合反応によって製造されるが、本発明においては、多塩基酸として、芳香族或いは環状脂肪族構造を有するもの、又は脂肪族の多塩基酸を使用し、一般式 (I) で表わされるカルボキシル化ジオールを調製する。以下、その際に用いられる各材料について説明する。

【0014】先ず、本発明において使用される芳香族或いは環状脂肪族構造を有する多塩基酸としては、上記一般式 (I) のカルボキシル化ジオールが合成された反応終了後の多塩基酸の残基Aが、下記に挙げた(1)～

(6)の中から選択される構造となるような化合物が好適に用いられる。



【上記(1)中のRは水素原子、カルボキシ基又はアルキル基を表わす。】

このような多塩基酸としては、例えば、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、トリメリット酸、エンディック酸

(3, 6-エンドメチレンテトラヒドロフタル酸)、テトラヒドロフタル酸、シクロペンタン1, 3-ジカルボン酸、シクロヘキサン1, 4-ジカルボン酸及びこれらの酸無水物が挙げられる。

【0015】又、本発明において使用される脂肪酸族の多塩基酸としては、アジピン酸、コハク酸、マロン酸、セバシン酸及びフマル酸から選ばれたジカルボン酸等が挙げられる。本発明においては、上記の各種の多塩基酸のうち、脂肪酸族の多塩基酸よりも環状構造を有する多塩基酸を使用した場合の方が好ましい。即ち、このような原料から得られる水溶性ウレタンポリマーを分散染料の水系分散媒体に使用して、例えば、水系微粒子分散インクとした場合に、該インクが加水分解に対する安定性や、染料の分散性及び発色性の点において好ましい結果を与える。

【0016】又、一般式(I)で表わされるハーフエステル化合物を得る場合に、上記したような多塩基酸と反応させる3価の脂肪酸アルコールとしては、本発明においては、例えば、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、トリメチロールメタン、2-ヒドロキシメチル-1, 6-ヘキサジオール、2-ヒドロキシメチル-1, 4-ブタジオール等を使用することが好ましい。

【0017】上記のようにして製造される一般式(I)で表わされるカルボキシル化ジオールは、従来、末端にイソシアナート基を有するウレタンプレポリマーに親水性を付与する目的で使用する鎖延長剤としての用途は知られている。しかし、本発明においては、このような鎖延長剤として用いるのではなく、本発明の水溶性付加重合体(水溶性ウレタンポリマー)に要求される高い酸価(100~250)を得る目的で、ウレタン化のための主原料であるジオール成分として使用する。この結果、このような原料からなる本発明の水溶性ウレタンポリマーは、酸価が100~250に容易に調整される。先に述べたように、本発明の水溶性ウレタンポリマーは、酸価が100~250に調整されているため、これを分散染料の分散媒体に使用して水系微粒子分散インクとした場合に、布帛等への染色工程における十分な還元洗浄性を有するので得られる染色物の風合いが損なわれることなく、又、分散染料の微粒化の水準や分散効率の低下が生じて水系微粒子分散インクの安定性が低下するとい

ったこと起こらないため、安定して高濃度の画像を提供できる。

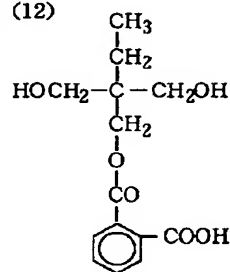
【0018】前記一般式(I)で表わされるカルボキシル化ジオールを得る為の別の方法としては、ペンダントカルボキシル基の導入方法を採用することも可能である。即ち、多価アルコールへのモノクロル酢酸を用いた部分カルボキシル化である。

【0019】上記したように、一般式(I)で表わされるカルボキシル化ジオールは、特定の多塩基酸と3価の脂肪酸アルコールとの縮合反応によって製造されるが、その際の縮合反応を行なう場合に使用される溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、グリコール化合物のジアルキルエーテル類、ジエステル類、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド等のアミド類、ハロゲン化芳香族化合物等が好ましい物質として挙げられる。これらの中では、反応後に、水を加えて水系に溶媒置換を行うために溶媒を減圧除去する必要があることを考慮すると、比較的低沸点の溶剤が実用的には好ましい。これらの溶剤は、単独で用いてもよいし、勿論、数種の溶剤を混合して用いてもよい。

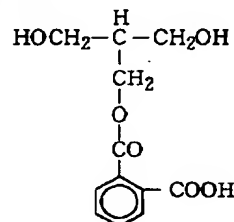
【0020】上記に挙げたような原料を用いて製造される本発明において使用される一般式(I)で表わされるカルボキシル化ジオールとしては、具体的には、例えば、下記に挙げる化合物例(12)~(18)等が好ましく使用できる。

【0021】

化合物(12)

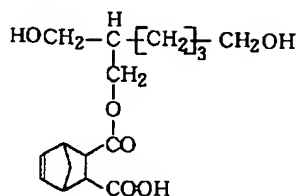


化合物(13)

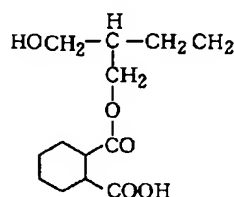


【0022】

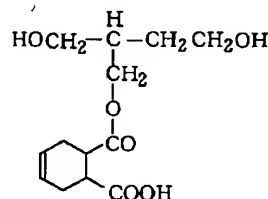
化合物 (14)



化合物 (15)

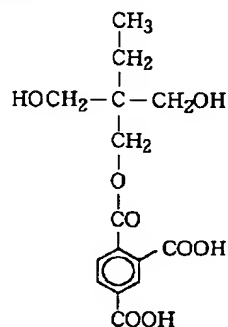


化合物 (16)

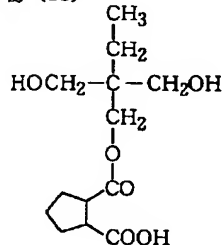


【0023】

化合物 (17)



化合物 (18)



【0024】本発明の水溶性付加重合体は、上記に例示したような一般式 (I) で表わされるカルボキシル化ジ

オールをウレタン化のための主原料であるジオール成分として使用し、もう一方の主成分であるポリイソシアナートと反応させて、これらを付加重合させることにより得られる。その際に使用されるポリイソシアナート類としては、下記のもの挙げられる。基本的には、2官能性の2, 4-トリレンジイソシアナート、2, 6-トリレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、m-フェニレンジイソシアナート、p-フェニレンジイソシアナート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、テトラメチレンジイソシアナート、イソフォロンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、リジンジイソシアナート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ビフェニレンジイソシアナート、1, 5-ナフタレンジイソシアナート、1, 5-テトラヒドロナフタレンジイソシアナート等のジイソシアナートが挙げられる。

【0025】本発明においては、更に、本発明の水溶性付加重合体に必要に応じて分岐構造を持たせる目的で、トリレンジイソシアナートやヘキサメチレンジイソシアナートのアダクト体(付加体)、ウレタン変性体、アロファネート変性体、ビュレット変性体、イソシアヌレート変性体等の3個以上のイソシアナート基を持つポリイソシアナートを少量、上記したジイソシアナートに加えて使用することも可能である。

【0026】次に、上記したような材料によって得られる本発明の水溶性付加重合体(水溶性ウレタンポリマー)の好ましい製造方法について説明する。本発明の水溶性付加重合体は、例えば、下記に説明するような具体的な手順によって合成される。先ず、先に例示したような一般式 (I) で表わされるカルボキシル化ジオールを、メチルエチルケトン、N-メチルピロリドンの混合溶液等からなる溶剤に溶解し、5~50wt%程度の濃度の溶液を作製する。次に、この溶液を、窒素置換した反応容器中で、温度を0~60℃程度に保ちながら、先に挙げたような材料から適宜に選択したジイソシアナート溶液を滴下・攪拌しながら1~5時間反応させる。そして、ジイソシアナートが完全に消失したら、アンモニア、水酸化ナトリウム、モノエタノールアミン等の中和剤を加えて中和した後、減圧下にて溶剤を除去しつつ、水を加えて水系に溶媒置換を行って本発明の水溶性ウレタンポリマーを得る。

【0027】上記したようにして製造される本発明の水溶性付加重合体(カルボキシル化ウレタンポリマー)は、上記したように、水溶液として用いる場合には中和剤が必要となるが、この際に用いる中和剤としては、無機及び有機の塩基性化合物のどちらも使用することができる。具体的に使用される中和剤の例としては、後述するpH調整剤に使用される化合物と同一群の物質が好適

に用いられる。

【0028】又、本発明の水溶性付加重合体である水溶性ウレタンポリマーの製造に際しては、重合体の親水性と疎水性とのバランス、骨格の柔軟性、或いは軟化点、酸価等の調節の為に、下記に挙げる物質を併用してもよい。即ち、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のカルボキシル基を有しない

ジオール類、カプロラクトン、及びカプロラクトンのオリゴマーから選択される物質を併用することが出来る。
【0029】次に、上記したような構成を有する本発明の水溶性付加重合体を、分散染料の分散媒体として使用する本発明の水系インクについて説明する。本発明の水系インクは、分散染料と、該分散染料の分散媒体として本発明の水溶性付加重合体（水溶性ウレタンポリマー）と、水とを含み、且つ前記分散染料の平均粒子径が80～250nmの範囲にあることを特徴とする。以下、本発明の水系インクに使用する原材料について先ず説明する。

【0030】（分散染料）本発明の水系インクにおいて使用される分散染料としては、例えば、以下に列挙した黄色分散染料、橙色分散染料、赤色分散染料、紫色分散染料、青色分散染料、緑色分散染料のごとき染料が挙げられる。本発明の水系インクでは、これらの分散染料が、上記した構成の水溶性ウレタンポリマーによって分散されて構成される。

・黄色分散染料

C.I.Disperse Yellow 5、C.I.Disperse Yellow 42、C.I.Disperse Yellow 54、C.I.Disperse Yellow 64、C.I.Disperse Yellow 79、C.I.Disperse Yellow 82、C.I.Disperse Yellow 83、C.I.Disperse Yellow 93、C.I.Disperse Yellow 99、C.I.Disperse Yellow 100、C.I.Disperse Yellow 119、C.I.Disperse Yellow 122、C.I.Disperse Yellow 124、C.I.Disperse Yellow 126、C.I.Disperse Yellow 160、C.I.Disperse Yellow 184：1、C.I.Disperse Yellow 186、C.I.Disperse Yellow 198、C.I.Disperse Yellow 199、C.I.Disperse Yellow 204、C.I.Disperse Yellow 224、C.I.Disperse Yellow 237、

【0031】・橙色分散染料

C.I.Disperse Orange 13、C.I.Disperse Orange 29、C.I.Disperse Orange 31：1、C.I.Disperse Orange 33、C.I.Disperse Orange 49、C.I.Disperse Orange 54、C.I.Disperse Orange 55、C.I.Disperse Orange 66、C.I.Disperse Orange 73、C.I.Disperse Orange 118、C.I.Disperse Orange 119、C.I.Disperse Orange 163、

【0032】・赤色分散染料

C.I.Disperse Red 54、C.I.Disperse Red 72、C.I.Disperse Red 73、C.I.Disperse Red 86、C.I.Disperse Red 88、C.I.Disperse Red 91、C.I.Disperse Red 92、C.I.Disperse Red 93、C.I.Disperse Red 111、C.I.Disperse Red 126、C.I.Disperse Red 127、C.I.Disperse Red 134、C.I.Disperse Red 135、C.I.Disperse Red 143、C.I.Disperse Red 145、C.I.Disperse Red 152、C.I.Disperse Red 153、C.I.Disperse Red 154、C.I.Disperse Red 159、C.I.Disperse Red 164、C.I.Disperse Red 167：1、C.I.Disperse Red 177、C.I.Disperse Red 181、C.I.Disperse Red 204、C.I.Disperse Red 206、C.I.Disperse Red 207、C.I.Disperse Red 221、C.I.Disperse Red 239、C.I.Disperse Red 240、C.I.Disperse Red 258、C.I.Disperse Red 277、C.I.Disperse Red 278、C.I.Disperse Red 283、C.I.Disperse Red 311、C.I.Disperse Red 323、C.I.Disperse Red 343、C.I.Disperse Red 348、C.I.Disperse Red 356、C.I.Disperse Red 362、

【0033】・紫色分散染料

C.I.Disperse Violet 33、

・青色分散染料

C.I.Disperse Blue 56、C.I.Disperse Blue 60、C.I.Disperse Blue 73、C.I.Disperse Blue 87、C.I.Disperse Blue 113、C.I.Disperse Blue 128、C.I.Disperse Blue 143、C.I.Disperse Blue 148、C.I.Disperse Blue 154、C.I.Disperse Blue 158、C.I.Disperse Blue 165、C.I.Disperse Blue 165：1、C.I.Disperse Blue 165：2、C.I.Disperse Blue 176、C.I.Disperse Blue 183、C.I.Disperse Blue 185、C.I.Disperse Blue 197、C.I.Disperse Blue 198、C.I.Disperse Blue 201、C.I.Disperse Blue 214、C.I.Disperse Blue 224、C.I.Disperse Blue 225、C.I.Disperse Blue 257、C.I.Disperse Blue 266、C.I.Disperse Blue 267、C.I.Disperse Blue 287、C.I.Disperse Blue 354、C.I.Disperse Blue 358、C.I.Disperse Blue 365、C.I.Disperse Blue 368、

・緑色分散染料

C.I.Disperse Green 6：1、C.I.Disperse Green 9

【0034】更に、上記に挙げた染料のうち、本発明において特に好ましく使用される分散染料としては、下記に挙げる黄色、橙色、赤色、青色の各色の分散染料が挙げられる。

・黄色分散染料

C.I.Disperse Yellow 5、C.I.Disperse Yellow 42、C.I.Disperse Yellow 83、C.I.Disperse Yellow 93、C.I.Disperse Yellow 99、C.I.Disperse Yellow 198、C.I.Disperse Yellow 224

・ 橙色分散染料

C.I.Disperse Orange 29、C.I.Disperse Orange 49、C.I.Disperse Orange 73

【0035】・ 赤色分散染料

C.I.Disperse Red 92、C.I.Disperse Red 126、C.I.Disperse Red 145、C.I.Disperse Red 152、C.I.Disperse Red 159、C.I.Disperse Red 177、C.I.Disperse Red 181、C.I.Disperse Red 206、C.I.Disperse Red 283

・ 青色分散染料

C.I.Disperse Blue 60、C.I.Disperse Blue 87、C.I.Disperse Blue 128、C.I.Disperse Blue 154、C.I.Disperse Blue 201、C.I.Disperse Blue 214、C.I.Disperse Blue 224、C.I.Disperse Blue 257、C.I.Disperse Blue 287、C.I.Disperse Blue 368

【0036】上記に挙げた分散染料は、本発明の水系インクにおいて用いることの出来る好ましい一例であり、本発明は何れこれらの例示の分散染料によって限定されるものではない。勿論、新規に合成された分散染料であってもよい。特に、本発明の水系インクにおいては、分散染料として、染料製造の際にウェットケーキの状態を取り出された製品を用いることが好ましい。即ち、このようなウェットケーキ状態の分散染料を使用すれば、分散処理工程で、本発明の水溶性付加重合体を用いて分散染料を分散させた場合に、分散体の微粒子化を効率よく行え、良好な微粒子分散を達成することができる。しかし、ウェットケーキの状態で取り出された分散染料製品を用いることは、基本的には水系インクの製造工程における作業効率の向上の問題に留まっており、水系インクの到達性能に与える影響が大きいわけではないので、本発明の水系インクにおいての必須条件ではない。

【0037】（微粒子分散体の製造）本発明の水系インクは、上記に挙げたような分散染料を、先に述べた本発明の水溶性付加重合体（水溶性ウレタンポリマー）を分散媒体として分散処理することによって得られる微粒子分散体と、少なくとも水とを混合して得られるが、先ず、微粒子分散体の製造方法について説明する。微粒子分散体の製造に際しては、例えば、下記のような方法が用いられる。先ず、分散染料と水溶性ウレタンポリマーとを、重量比100:30~100:200の範囲で混合してブレミキシングした後、分散処理する。分散処理の方法としては、ガラスビーズ、シリカアルミナセラミックスビーズ、ジルコニアビーズ、及びオタワサンド等の天然のシリカビーズ等をメディアとして用いる分散方法を用いるのが好ましい。

【0038】又、上記の分散工程の際に使用する分散機としては、得られる本発明の水系インク中の分散染料の平均粒子径が効率よく所望の範囲のものとなるものであれば、一般に使用される分散装置等、いかなるものでも

よい。例えば、ボールミル、サンドミル等が挙げられる。中でも、高速型のサンドミルが好ましく、例えば、スーパーミル、サンドグライダー、ビーズミル、アジテーターミル、グレンミル、ダイノミル、パールミル、コボルミル（いずれも商品名）等が挙げられる。又、ビーズを使用しないが、高いすり応力をかけることのできる装置として、ロールミル、ジェットミル等も、不純物の混入が少ないので併用することは効率的である。

10 【0039】本発明の水系インクにおいては、インク中に分散されている分散染料粒子の平均粒子径が80nm以上250nm以下に調整されていることを要する。即ち、平均粒子径が250nmよりも大きいと、本発明の水系インクをインクジェット記録用インク等の用途に用いた場合に、インクの吐出性が劣ったり、インクジェット記録装置のヘッドのノズルに目詰まりを生じたりして精細な高品位画像を得ることが難しい。一方、本発明の水系インク中の分散染料の微粒子の平均粒子径が80nmよりも小さいと、インクの保存安定性が逆に悪くなり、インクジェット記録吐出における安定性、装置休止後の再運転におけるスタートアップ性能も低下する傾向が現われる。

【0040】上記したように、分散染料を水系分散媒体に分散させた微粒子分散体を、インクジェット記録用インクとして用いる場合に好適なものにするためには、本発明の水系インクのように、インク中の分散染料の微粒子が80nm以上250nm以下の平均粒子径を有するものとするのが必須要件となる。これに対し、本発明の水溶性付加重合体を分散染料の分散媒体として用いれば、容易に、10~2,000nmの範囲の微粒子状の分散染料を有する微粒子分散体が効率よく得られる。本発明の水系インクは、インクジェット記録用に開発したが、このような平均粒子径を有する微粒子分散体は、一般の染色においも好適に用いられる。

【0041】本発明において、所望の粒度分布を有する微粒子分散体を得る方法としては、例えば、分散機の粉碎メディアのサイズを小さくする方法、分散の後、加圧濾過や遠心分離で分級する方法、エイジング処理と加圧濾過の方法等の手法が挙げられ、本発明においては、これらの手法によって容易に所望の粒度分布を有する分散体を得ることが出来る。例えば、遠心分離処理によって取り除くことが出来るのは粗大粒子であるが、本発明の水系インクにおいては、本発明の水溶性付加重合体を分散染料の分散媒体として用いているため効率的に微粒子化が行えるので、遠心分離によって多量の沈殿物を生じることなく、低い遠心分離条件で所望の粒度分布を有する微粒子分散体を得ることができる。

【0042】本発明の水系インクは、上記したようにして得られる分散染料の水系微粒子分散体を使用目的に応じ、少なくとも水と、必要に応じて他の液媒体とを加え

て、所望のインク特性を有する構成に調整されて作製される。以下、この際に用いられる液媒体について説明する。本発明において使用し得る液媒体としては、通常、水系インクの液媒体として使用されている、一価アルコール、多価アルコール、多価アルコールのモノアルキルエーテル等の水混和性保湿剤が挙げられる。これらの水混和性保湿剤は、それらが有する機能に基づいて本発明者等が分類した結果、以下のような3群に分けることができる。これらの群に属する具体的な溶媒については、下記に列記した。

第1群：保湿性が高く、蒸発しにくく親水性に優れる溶媒

第2群：疎水性原子団を末端に有し疎水性の表面への濡れ性もよく、蒸発乾燥性もある溶媒

第3群：適度の濡れ性を有し、低粘度の溶媒（一価アルコール類）

【0043】従って、本発明の水系インクに用いる液媒体は、これらの溶媒の機能に基づいて、これらの中から適宜に選択し、組み合わせて、微粒子分散体に水と共に加える液媒体として用いることが好ましい。特に、本発明の水系インクにおいては、多価アルコール及び／又は多価アルコールのモノアルキルエーテルを少なくとも有する液媒体を用いることが好ましい。本発明の水系インクにおいては、以上のごとき水溶性溶媒からなる液媒体の総量が、概ね、分散染料の水系微粒子分散体全体に対して5～40重量%の範囲にあることが好ましい。5重量%よりも少ないとインクの吐出性に劣り、目詰りが起こる等の問題が生じ、一方、40重量%よりも多いと粘度が高くなり、駆動可能な周波数が低下して好ましくない。

【0044】上記第1群に属する溶剤としては、具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリン、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ジメチルスルホキシド、ダイアセトンアルコール、グリセリンモノア릴エーテル、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ポリエチレングリコール300、チオジグリコール、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、スルフォラン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ネオペンチルグリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノア릴エーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエー

テル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ビスβ-ヒドロキシエチルスルホン、ビスβ-ヒドロキシエチルウレア、ウレア、アセトニルアセトン、ペンタエリスリトール、1, 4-シクロヘキサジオール等が挙げられる。

【0045】又、第2群に属する溶剤としては、具体的には、ヘキシレングリコール、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、グリセリンモノアセテート、グリセリンジアセテート、グリセリントリアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノール、1, 2-シクロヘキサジオール、1-ブタノール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3-ヘキセン-2, 5-ジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、2, 5-ヘキサジオール等が挙げられる。

【0046】第3群に属する溶剤としては、具体的には、エタノール、n-プロパノール、2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール等が挙げられる。

【0047】先に述べたようにして得られる分散染料の水系微粒子分散体を、上記した多価アルコール等からなる液媒体と水とを混合して本発明の水系インクとした場合には、該インクのpHを中性から塩基性領域に調整することが好ましい。具体的には、インクのpHが5～10、好ましくは7～9の範囲内にあることが望ましい。水系インクのpHをこの範囲に調整することによって、インクの保存安定性が向上し、更には、特に、水系インクを用いて布帛に画像を形成した場合における布帛への高い染色性が達成され、且つ染色後の還元洗浄や水洗等の工程に対して良好な適性を有するインクとなる。

【0048】この際に使用される塩基種のpH調整剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等の無機塩基、エタノールアミン、ジェ

タノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパノール、2-エチル-2-アミノ-1, 3-プロパンジオール、2-(2-アミノエチル)エタノールアミン、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、アンモニア、グリシン、グリシルグリシン、ヒスチジン、L-リシン、L-アルギニン、ピペリジン、モルフォリン、βジヒドロキシエチル尿素等の有機塩基が挙げられる。尚、これらの物質は、先に述べたように、本発明の特定のカルボキシル酸価を有する水溶性付加重合体を水溶液として調製する場合に用いられる中和剤として使用し得るものである。

【0049】更に、本発明の水系インクをインクジェット記録用インク等に適用する場合には、①布帛への染色性付与、②バブルジェット方式のインクジェット装置に用いる場合の吐出効率の向上の目的から、インク中に界面活性剤を添加すると実用的に有利になる場合がある。この際に用いられる界面活性剤としては、例えば、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物、ポリオキシエチレン長鎖アルキルエーテル等のノニオン界面活性剤；ポリオキシエチレンリン酸、カルボン酸から選ばれたアニオン性解離基をエチレンオキシド末端に有し、且つHLBが10以上のポリオキシエチレンアルキルエーテル、或いはポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等のノニオン-アニオン界面活性剤が挙げられる。本発明におけるこれらの界面活性剤の添加は、起泡性を考慮して、夫々必要に応じて適宜に選択し、添加することが好ましい。

【0050】本発明の水系インクをインクジェット捺染用インクとして用いる場合には、防腐剤や消泡剤等の添加剤が必要となることがある。これらの添加剤としては、水溶性の防腐剤、或いは水との混和性のよい消泡剤等から適宜に選択して添加することが好ましい。

【0051】次に上記した本発明のインクを用いて記録を行うのに好適な、本発明のインクジェット記録装置の一例を以下に説明する。その装置の主要部であるヘッド構成例を図1、図2及び図3に示す。ヘッド13は、インクを通す溝14を有するガラス、セラミック又はプラスチック板等と、感熱記録に用いられる発熱ヘッド15（図では薄膜ヘッドが示されているが、これに限定されるものではない）とを接着して得られる。発熱ヘッド15は、酸化シリコン等で形成される保護膜16、アルミニウム電極17-1及び17-2、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層18、蓄熱層19、及びアルミナ等の放熱性のよい基板20より成っている。

【0052】インク21は吐出オリフィス（微細孔）22まで来ており、不図示の圧力によりメニスカス23を形成している。今、アルミニウム電極17-1及び17-2に電気信号情報が加わると、発熱ヘッド15のnで示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク

21に気泡が発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、インク21が吐出しインク小滴24となり、吐出オリフィス22より被記録材25に向かって飛翔する。

【0053】図3には図1に示すヘッドを多数並べたマルチヘッドの外観図を示す。該マルチヘッドはマルチ溝26を有するガラス板27と、図1で説明したものと同様の発熱ヘッド28を密着して作製されている。尚、図1は、インク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、図2は図1のA-B線での断面図である。

【0054】図4に、上記ヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の一例を示す。図4において、61はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッド65による記録領域に隣接した位置に配置され、又、本例の場合、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持される。62は記録ヘッド65の吐出口面のキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配置され、記録ヘッド65の移動方向と垂直な方向に移動して、インク吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。更に、63はブレード61に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持される。

【0055】上記ブレード61、キャップ62及びインク吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61及びインク吸収体63によってインク吐出口面の水分、塵埃等の除去が行われる。65は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66は記録ヘッド65を搭載してその移動を行うためのキャリッジである。キャリッジ66はガイド軸67と摺動可能に係合し、キャリッジ66の一部はモーター68によって駆動されるベルト69と接続（不図示）している。これによりキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

【0056】51は被記録材の挿入部、52は不図示のモーターにより駆動する給送ローラーである。これらの構成によって記録ヘッド65の吐出口面と対向する位置へ被記録材が給送され、記録が進行するにつれて排出ローラー53を配した排出部へ排出される。

【0057】上記構成において記録ヘッド65が記録終了等でホームポジションに戻る際、吐出回復部64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされる。尚、キャップ62が記録ヘッド65の吐出口面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの移動経路中に突出するように移動する。

【0058】記録ヘッド65がホームポジションから記

録開始位置へ移動する場合、キャップ62及びブレード61は、上述したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。上述の記録ヘッド65のホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッド65が記録の為に記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

【0059】図5は、ヘッドにインク供給部材、例えば、チューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジの一例を示す図である。ここで、40は供給用インクを収容したインク収容部、例えば、インク袋であり、その先端にはゴム製の栓42が設けられている。この栓42に針（不図示）を挿入することにより、インク袋40中のインクをヘッドに供給可能ならしめる。44は廃インクを受容するインク吸収体である。インク収容部としては、インクとの接液面がポリオレフィン、特にポリエチレンで形成されているものが本発明にとって好ましい。

【0060】本発明で使用されるインクジェット記録装置としては、上記のごときヘッドとインクカートリッジとが別体となったものに限らず、図6に示すごときそれらが一体になったものにも好適に用いられる。図6において、70は記録ユニットであって、この中にはインクを収容したインク収容部、例えば、インク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中のインクが複数のオリフィスを有するヘッド部71から吐出される構成になっている。

【0061】インク吸収体の材料としては、ポリウレタン、セルロース又はポリビニルアセタールを用いることが本発明にとって好ましい。72は記録ユニット内部を大気に連通させる為の大気連通口である。この記録ユニット70は、図4で示す記録ヘッドに代えて用いられるものであって、キャリッジ66に対し着脱自在になっている。

【0062】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。尚、文中「部」及び「%」とあるのは、特に断りのない限り重量基準を表わす。

実施例1

先に構造式を挙げた例示の化合物(12)のカルボキシル化ジオール(分子量282)141g(0.50モル)を、メチルエチルケトンとN-メチルピロリドンとの混合溶液に30重量%の濃度で溶解し、その溶液を50℃に保持しつつ、ヘキサメチレンジイソシアナート80g(0.475モル)を滴下しながら5時間反応させた。イソシアナートが完全に消失したならば、濃度0.1Nの水酸化ナトリウムを加えて中和し、減圧下にてメチルエチルケトンを除去しつつ、水を加えてN-メチルピロリドン/水系に溶媒置換を行った。以上のようにして、本実施例の水溶性ウレタンポリマーLUP-1を得た。得られた溶液は、淡黄色透明溶液であって、この物質の数平均分子量は7,500、酸価は125であった。

【0063】実施例2

先に構造式を挙げた例示の化合物(17)のカルボキシル化ジオールと、ヘキサメチレンジイソシアナートを用いて実施例1と同様にしてウレタン化反応を行い、酸価230、数平均分子量9,600の本実施例の水溶性ウレタンポリマーLUP-2を得た。

【0064】実施例3～8

実施例1と同様の方法で、表1に示した材料を使用して実施例3～8の水溶性ウレタンポリマーLUP-3～LUP-8を得た。

【0065】実施例9

先に構造式を挙げた例示の化合物(17)のカルボキシル化ジオール(分子量700)と、ヘキサメチレンジイソシアナートとを用いて実施例1と同様にして本実施例の水溶性ウレタンポリマーLUP-9を得た。ここで用いた反応原料のモル比は、化合物(17):カプロラクトンオリゴマー:ヘキサメチレンジイソシアナート=80:20:100であった。得られたLUP-9の酸価は190であり、数平均分子量は、7,200であった。上記のようにして合成した本発明の水溶性付加重合体である水溶性ウレタンポリマーLUP-1～9の合成原料、酸価及び数平均分子量を表1にまとめて示した。

【0066】表1 水溶性ウレタンポリマーLUP-1～LUP-9の合成原料及び物性

| 水溶性ウレタンポリマー | 合成原料 | | 物性値 | |
|-------------|---------------|----------|-----|--------|
| | カルボキシル化ジオール | ジイソシアナート | 酸価 | 数平均分子量 |
| LUP-1 | 化合物(12) | HMDI | 125 | 7,500 |
| LUP-2 | 化合物(17) | HMDI | 230 | 9,600 |
| LUP-3 | 化合物(17) | TDI | 115 | 11,000 |
| LUP-4 | 化合物(13)及び(17) | TDI | 185 | 10,500 |
| LUP-5 | 化合物(14) | MDI | 110 | 6,500 |
| LUP-6 | 化合物(15) | MDI | 100 | 5,600 |
| LUP-7 | 化合物(16) | HMDI | 140 | 4,900 |
| LUP-8 | 化合物(18)及び(17) | IPDI | 250 | 8,400 |
| LUP-9 | 化合物(17) | HMDI | 190 | 7,200 |

表中、HMDIはヘキサメチレンジイソシアナート、TDIはトリレンジイソシアナート、MDIはジフェニルメタンジイソシアナート、IPDIはイソフォロンジイソシアナートを表わす。

【0067】次に、上記で得られた実施例1～9の水溶性ウレタンポリマーLUP-1～LUP-9を水系分散媒体として用いて分散染料の水系微粒子分散体を作成し、実施例10～18のインクジェット用の水系インク

を作製した。表2に、これらの水系インクの組成を、比較例の分散体及びインクの組成と共にまとめて示した。

【0068】実施例10

以下の方法で、実施例1の水溶性ウレタンポリマーLUP-1を用いて微粒子分散体DBL-1を作製し、更にこれを用いて実施例10のインクジェット記録用インクBL-1を作製した。

(分散体DBL-1)

- ・LUP-1（水酸化リチウム中和45%水溶液、pH7.3） 10部
- ・C.I. Disperse Blue 60ウエットケーキ試作品（固形分40%） 60部（固形分）
- ・ジエチレングリコール 10部
- ・イソプロピルアルコール 10部
- ・水 130部

これらの材料をバッチ式縦型サンドミルに仕込み、30分間のプレミキシングの後、1mm径のジルコニウムビーズをメディアとして充填し、水冷しつつ2,000rpmにて5時間分散処理を行った。分散後の液の粘度は5cpsであった。この分散液を5,000rpmで20分間の条件で遠心分離して粗大粒子を除去し、固形分

11.5%、平均粒子径165nm、表面張力46dyn/cm、pH7.2の分散体DBL-1を得た。

【0069】（インクジェット記録用インクBL-1）

次に、上記で得られた分散体DBL-1を使用して、下記の手順でインクジェット記録用インクBL-1を作製した。

- ・分散体DBL-1 50部
- ・ジエチレングリコール 20部
- ・イソプロピルアルコール 3部
- ・水 27部
- ・水酸化リチウム水溶液（pH調整） 若干量

上記の成分をよく混合し、0.25μmのメンブランフィルターを用いて加圧濾過して、粘度2.2cps、表面張力40dyn/cm、pH8.5のブルー色のインクジェット記録用インクとした。

以下の方法で、実施例1の水溶性ウレタンポリマーLUP-2を用いて微粒子分散体DBL-2を作製し、更にこれを用いて実施例11のインクジェット記録用の水系インクBL-2及びBL-3を作製した。

【0070】実施例11

(分散体DBL-2)

- ・LUP-2（モノエタノールアミン中和50%水溶液、pH8.0） 15部
- ・C.I. Disperse Blue 128ウエットケーキ（固形分40%） 50部
- ・ジエチレングリコール 10部

・水

これらの材料をバッチ式縦型サンドミルに仕込み、30分間のプレミキシングの後、1mm径のガラスビーズをメディアとして充填し、水冷しつつ2,000rpmにて5時間分散処理を行った。分散後の液の粘度は6.0cpsであった。この分散液を8,000rpmで20分間の条件で遠心分離して粗大粒子を除去し、固形分1

- ・分散体DBL-2
- ・チオジグリコール
- ・グリセリン
- ・水
- ・モノエタノールアミン

上記の成分をよく混合し、0.25μmのメンブランフィルターを用いて加圧濾過して、粘度2.3cps、表面張力44dyn/cm、pH9.0のブルー色インク

(インクジェット記録用インクBL-3)

- ・分散体DBL-2
- ・チオジグリコール
- ・グリセリン
- ・ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル (HLB=12)
- ・水
- ・クエン酸3ナトリウム塩

上記の成分をよく混合し、0.25μmのメンブランフィルターを用いて加圧濾過し、粘度2.2cps、表面張力37dyn/cm、pH8.6のブルー色のインクジェット記録用水系インクBL-3とした。

【0073】実施例12

(分散体DY-1)

- ・LUP-3 (水酸化リチウム中和47.5%水溶液、pH9.0)

- ・C.I. Disperse Yellow 64 ウエットケーキ試作品 (固形分30%)
- ・ジエチレングリコール
- ・水

上記の材料を使用し、実施例10とほぼ同様にして分散処理を行い、粘度4.5cpsの分散液を作製した。この得られた分散液を実施例10と同様にして遠心分離処理を行い、固形分16%、平均粒子径147nm、表面張力44dyn/cm、pH8.5の分散体DY-1を

(インクジェット記録用インクY-1)

- ・分散体DY-1
- ・エチレングリコール
- ・N-メチルピロリドン
- ・水
- ・水酸化リチウム水溶液

上記の成分をよく混合し、0.25μmのメンブランフィルターを用いて加圧濾過して、粘度2.2cps、表面張力43dyn/cm、pH9.5のイエロー色のインクジェット記録用水系インクY-1とした。

【0075】実施例13

120部

2%、平均粒子径125nm、表面張力45dyn/cm、pH7.8の分散体DBL-2を得た。

【0071】(インクジェット記録用インクBL-2)

次に、上記で得られた分散体DBL-2を使用して、下記の手順でインクジェット記録用インクBL-2及びBL-3を夫々作製した。

- 30部
- 10部
- 10部
- 50部
- 若干量

ジェット記録用インクBL-2とした。

【0072】

- 40部
- 10部
- 10部
- 0.3部
- 39.5部
- 0.2部

以下の方法で、実施例3の水溶性ウレタンポリマーLUP-3を用いて微粒子分散体DY-1、を作製し、更にこれを用いて実施例12のインクジェット記録用水系インクY-1を作製した。

作製した。

【0074】次に、上記で得られた分散体DY-1を使用して、下記の手順でインクジェット記録用水系インクY-1を作製した。

- 30部
- 15部
- 10部
- 45部
- 若干量

以下の方法で、実施例4の水溶性ウレタンポリマーLUP-4を用いて微粒子分散体DBk-1を作製し、更にこれを用いて実施例13のインクジェット記録用の水系インクBk-1及びBk-2を作製した。

(分散体DBk-1)

| | |
|-----------------------------------|------|
| ・LUP-4 (モノエタノールアミン中和45%水溶液、pH7.3) | 13部 |
| ・C. I. Disperse Orange 13 (粉体) | 12部 |
| ・C. I. Disperse Red 152 (粉体) | 1部 |
| ・C. I. Disperse Blue 186 (粉体) | 5部 |
| ・C. I. Disperse Blue 264 (粉体) | 6部 |
| ・ジェチレングリコール | 10部 |
| ・水 | 135部 |
| ・消泡剤 サーフィノール104E (日信化学製) | 若干量 |

これらの材料を使用し、実施例1とほぼ同様にして分散処理を行い、粘度3.8cpsの分散液を作製した。この得られた分散液を実施例10と同様にして遠心分離処理を行い、固形分12%、平均粒子径170nm、表面張力43dyn/cm、pH7.0の分散体DBk-1

を作製した。

【0076】次に、上記で得られた分散体DBk-1を使用して、下記の手順でインクジェット記録用の水系インクBk-1及びBk-2を夫々作製した。

(インクジェット記録用インクBk-1)

| | |
|-------------------|-----|
| ・分散体DBk-1 | 55部 |
| ・ビス2-ヒドロキシエチルスルホン | 15部 |
| ・チオジグリコール | 10部 |
| ・水 | 20部 |
| ・モノエタノールアミン | 若干量 |

上記の成分をよく混合し、0.25μmのメンブランフィルターを用いて加圧濾過して、粘度2.8cps、表面張力41dyn/cm、pH8.0のブラック色のイ

ンクジェット記録用水系インクBk-1とした。

【0077】

(インクジェット記録用インクBk-2)

| | |
|-------------------|-------|
| ・分散体DBk-1 | 55部 |
| ・ビス2-ヒドロキシエチルスルホン | 15部 |
| ・チオジグリコール | 10部 |
| ・ラウリル硫酸ソーダ | 0.5部 |
| ・水 | 19.5部 |
| ・モノエタノールアミン | 若干量 |

上記の成分をよく混合し、0.25μmのメンブランフィルターを用いて加圧濾過し、粘度2.5cps、表面張力38dyn/cm、pH8.5のブラック色のインクジェット用インク水系Bk-2とした。

以下の方法で、実施例5の水溶性ウレタンポリマーLUP-5を用いて微粒子分散体DR-1を作製し、更にこれを用いて実施例14のインクジェット記録用の水系インクR-1を作製した。

【0078】実施例14

(分散体DR-1)

| | |
|-----------------------------------|-----------|
| ・LUP-5 (モノエタノールアミン中和45%水溶液、pH6.8) | 20部 |
| ・C. I. Disperse Red 54 パウダー | 25部 |
| ・エチレングリコール | 10部 |
| ・消泡剤 サーフィノール104E (日信化学製) | 若干量 (<1部) |
| ・水 | 145部 |

これらの材料を使用し、実施例10とほぼ同様にして分散処理を行い、粘度5.5cpsの分散液を作製した。この得られた分散液を実施例10と同様にして遠心分離処理を行い、固形分13%、平均粒子径143nm、表面張力42dyn/cm、pH6.5の分散体DR-1

を作製した。

【0079】次に、上記で得られた分散体DR-1を使用して、下記の手順でインクジェット記録用の水系インクR-1を作製した。

(インクジェット記録用インクR-1)

| | |
|------------|-----|
| ・分散体DR-1 | 35部 |
| ・エチレングリコール | 10部 |

29

- ・トリエチレングリコール
- ・尿素
- ・水
- ・水酸化リチウム水溶液

上記の成分をよく混合し、0.25 μ mのメンブランフィルターを用いて加圧濾過して、粘度2.2cps、表面張力42dyn/cm、pH8.0のレッド色のインクジェット記録用水系インクR-1とした。

【0080】実施例15

(分散体DR-2)

- ・LUP-6 (モノエタノールアミン中和50%水溶液、pH6.8)

- ・C. I. Disperse Red 152 (粉体)
- ・エチレングリコール
- ・水
- ・エタノール

これらの材料を使用し、実施例10とほぼ同様にして分散処理を行い、粘度6.5cpsの分散液を作製した。この得られた分散液を実施例10と同様にして遠心分離処理を行い、固形分11%、平均粒子径155nm、表面張力45dyn/cm、pH6.5の分散体DR-2

(インクジェット記録用インクR-2)

- ・分散体DR-2
- ・エチレングリコール
- ・グリセリン
- ・トリエチレングリコールモノn-ブチルエーテル
- ・水
- ・水酸化リチウム水溶液

これらの成分をよく混合し、0.25 μ mのメンブランフィルターを用いて加圧濾過して、粘度2.4cps、表面張力43dyn/cm、pH8.0のレッド色のインクジェット記録用水系インクR-2とした。

【0082】実施例16

(分散体DO r-1)

- ・LUP-7 (モノエタノールアミン中和40%水溶液、pH7.2)
- ・C. I. Disperse Orange 13 (粉体)
- ・エチレングリコール
- ・消泡剤 サーフィノール104E (日信化学製)
- ・水

これらの材料を使用し、実施例10とほぼ同様にして分散処理を行い、粘度4.0cpsの分散液を作製した。この得られた分散液を実施例10と同様にして遠心分離処理を行い、固形分12%、平均粒子径155nm、表面張力42dyn/cm、pH7.0の分散体DO r-

(インクジェット記録用インクO r-1)

- ・分散体DO r-1
- ・ジエチレングリコール
- ・トリエチレングリコール
- ・尿素
- ・水

30

- 15部
- 5部
- 35部
- 若干量

以下の方法で、実施例6の水溶性ウレタンポリマーLUP-6を用いて微粒子分散体DR-2を作製し、更にこれを用いて実施例15のインクジェット記録用の水系インクR-2を作製した。

を作製した。

【0081】次に、上記で得られた分散体DR-2を使用して、下記の手順でインクジェット記録用インクR-2を作製した。

- 12部
- 25部
- 10部
- 150部
- 5部

- 45部
- 10部
- 15部
- 6部
- 24部
- 若干量

以下の方法で、実施例7の水溶性ウレタンポリマーLUP-7を用いて微粒子分散体DO r-1を作製し、更にこれを用いて実施例16のインクジェット記録用の水系インクO r-1を作製した。

1を作製した。

【0083】次に、上記で得られた分散体DO r-1を使用して、下記の手順でインクジェット記録用インクO r-1を作製した。

- 35部
- 15部
- 5部
- 10部
- 35部

・水酸化リチウム水溶液

これらの成分をよく混合し、0.25 μ mのメンブランフィルターを用いて加圧濾過して、粘度2.2cps、表面張力42dyn/cm、pH8.5のオレンジ色のインクジェット記録用水系インクOr-1とした。

【0084】実施例17

(分散体DY-2)

- ・LUP-8 (水酸化ナトリウム中和45%水溶液、pH7.0) 12部
- ・C. I. Disperse Yellow 64 ウエットケーキ試作品 (固形分30%) 80部
- ・エチレングリコール 10部
- ・水 100部

これらの材料を使用し、実施例10とほぼ同様にして分散処理を行い、粘度4.0cpsの分散液を作製した。この得られた分散液を実施例10と同様にして遠心分離処理を行い、固形分13.5%、平均粒子径143nm、表面張力42dyn/cm、pH6.5の分散体D

(インクジェット記録用インクY-2)

- ・分散体DY-2 35部
- ・エチレングリコール 10部
- ・1, 2, 6-ヘキサントリオール 10部
- ・尿素 5部
- ・水 39.5部
- ・水酸化リチウム水溶液 若干量
- ・ラウリル硫酸ソーダ 0.5部

上記の成分をよく混合し、0.25 μ mのメンブランフィルターを用いて加圧濾過して、粘度2.5cps、表面張力38dyn/cm、pH8.0のイエロー色のインクジェット記録用水系インクY-2とした。

【0086】実施例18

実施例4の水溶性ウレタンポリマーLUP-4の代わりに実施例9の水溶性ウレタンポリマーLUP-9を用い

(インクジェット記録用インクBk-3)

- ・分散体DBk-2 40部
- ・ジエチレングリコール 15部
- ・エチレングリコール 10部
- ・イソプロピルアルコール 2部
- ・水 33部
- ・クエン酸ナトリウム 若干量

上記の成分をよく混合し、0.25 μ mのメンブランフィルターを用いて加圧濾過して、粘度2.6cps、表面張力43dyn/cm、pH8.0のブラック色のインクジェット記録用水系インクBk-3とした。

【0087】実施例19

(分散体DY-3)

- ・LUP-8 (水酸化リチウム中和45%溶液、pH=7.5) 200部
- ・C. I. Disperse Yellow 64 ウエットケーキ試作品 (固形分30%) 800部
- ・グリセリン 100部
- ・水 1000部

若干量

以下の方法で、実施例8の水溶性ウレタンポリマーLUP-8を用いて微粒子分散体DY-2を作製し、更にこれを用いて実施例17のインクジェット記録用水系インクY-2を作製した。

Y-2を作製した。

【0085】次に、上記で得られた分散体DY-2を使用して、下記の手順でインクジェット記録用インクY-2を作製した。

た以外は実施例13と同様にして、実施例18の分散体DBk-2を作製した。この分散体の固形分は13.5%、平均粒子径240nm、表面張力46dyn/cm、pH8.3であった。次に、上記で得られた分散体DBk-2を使用して、下記の手順でインクジェット記録用水系インクBk-3を作製した。

以下の方法で、実施例8の水溶性ウレタンポリマーLUP-8を用いて微粒子分散体DY-3を作製し、更にこれを用いてインクジェット記録用水系インクY-3を作製した。

上記の成分を高速ホモジナイザーにて30分間のプレミキシングの後、連続式サンドミルであるダイノミル（シンマルエンタープライズ社製）にて分散処理を行った。この分散処理によって平均粒子径が145nmとなるまで循環運転を行い、仕上がった分散体に更に超遠心分離処理を実施した。これによって平均粒子径が約80

（インクジェット記録用インクY-3）

- ・分散体DY-3
- ・ジエチレングリコール
- ・チオジグリコール
- ・水

上記の成分をよく混合し、0.25μmのメンブランフィルターを用いて加圧濾過し、粘度2.3mPs、表面張力50mN/m、pH5.5のイエロー色のインクジェット記録用水系インクY-3とした。

【0089】比較例1

実施例10の分散処方において、分散剤として、LUP-1（水酸化リチウム中和45%水溶液、pH7.3）の代わりに、ナフタレンスルホン酸型分散剤であるデモールN（花王株式会社製）のモノエタノールアミン塩を

（インクジェット記録用インクIC-1）

- ・分散体C-1
- ・エチレングリコール
- ・イソプロピルアルコール
- ・モノエタノールアミン
- ・水

上記の成分をよく混合し、0.25μmのメンブランフィルターを用いて加圧濾過し、粘度2.2cps、表面張力46dyn/cm、pH9.0のブルー色のインクジェット記録用水系インクIC-1とした。

【0091】比較例2

実施例11の分散処方において、分散剤として、LUP-2（モノエタノールアミン50%水溶液、pH8.0）の代わりに、リグニンスルホン酸型水溶性樹脂（コパルチンソーダKop-44、株式会社興人製）を用い

（インクジェット記録用インクIC-2）

- ・分散体C-2
- ・エチレングリコール
- ・グリセリン
- ・モノエタノールアミン
- ・水

これらの成分をよく混合し、1μmのメンブランフィルターを用いて加圧濾過し、粘度2.8cps、表面張力46dyn/cm、pH8.8のブルー色のインクジェット記録用水系インクIC-2を作製した。

【0093】比較例3

実施例11の分散処方において、分散剤として、LUP-2（モノエタノールアミン50%水溶液、pH8.0）の代わりに、スチレン-アクリル酸-アクリル酸ブチル共重合体のソーダ塩（星光化学株式会社製試作品、

nm、固形分10.5%、pH5.5、表面張力50mN/mの本発明の水系分散体DY-3を得た。

【0088】次に、上記で得られた分散体DY-3を使用して、下記の手順でインクジェット記録用インクY-3を作製した。

- 33部
- 15部
- 10部
- 42部

用いた以外は、実施例1と全く同様にして分散処理を行い、比較例1の分散体C-1とした。遠心処理後に得られた分散体は、固形分が18%、pH7.5、表面張力56dyn/cm、粘度5.8cps、平均粒子径250nmであった。

【0090】又、この分散体C-1を用いて以下の比較例1のインクジェット記録用水系インクIC-1を作製した。

- 43部
- 15部
- 4部
- 1部
- 37部

た以外は、実施例10と全く同様にして分散処理を行い、比較例2の分散体C-2とした。遠心処理後に得られた分散体は、固形分が22%、pH7.7、表面張力50dyn/cm、粘度8.5cps、平均粒子径300nmであった。

【0092】又、上記で得られた分散体C-2を用いて以下の比較例2のインクジェット記録用インクIC-2を作製した。

- 45部
- 10部
- 10部
- 1部
- 34部

酸価150、重量平均分子量9,000）を用いた以外は、実施例10と全く同様にして分散処理を行い、比較例3の分散体C-3とした。遠心処理後に得られた分散体は、固形分が10%、pH8.0、表面張力50dyn/cm、粘度8.5cps、平均粒子径160nmであった。

【0094】又、この分散体C-3を用いて以下の比較例3のインクジェット記録用インクIC-3を作製した。

35

36

(インクジェット記録用インクIC-3)

| | |
|-------------|-----|
| ・分散体C-3 | 45部 |
| ・エチレングリコール | 10部 |
| ・グリセリン | 10部 |
| ・モノエタノールアミン | 1部 |
| ・水 | 34部 |

これらの成分をよく混合し、0.25 μ mのメンブラン
フィルターを用いて加圧濾過し、粘度2.8cps、表
面張力46dyn/cm、pH8.8のブルー色のイン
クジェット記録用水系インクIC-3を作製した。

【0095】比較例4

実施例1の水溶性ウレタンポリマーLUP-1の合成方
法と類似した方法にて、以下のカルボキシル化ウレタン
のアクリル変性エマルジョンを作製した。先に構造式を
挙げた化合物(17)のカルボキシル化ジオール(分子
量326)163g(0.50モル)を、メチルエチル
ケトンとN-メチルピロリドンとの混合溶液に30重量
%の濃度で溶解し、その溶液を50℃に保持しつつ、ヘ
キサメチレンジイソシアナート89.1g(0.53モ
ル)を滴下しながら5時間反応させた。水酸基が消失し
たならば、2-ヒドロキシエチルアクリレートを用いて
末端をアクリロイル化した。生成したウレタン化合物1

(分散体DBLC)

| | |
|---|------|
| ・LUAP(アンモニア中和45%水溶液、pH7.2) | 12部 |
| ・C. I. Disperse Blue 60ウエットケーキ試作品(固形 分40%) | 60部 |
| ・ジエチレングリコール | 10部 |
| ・イソプロピルアルコール | 10部 |
| ・水 | 130部 |

これらの材料を使用し、実施例10とほぼ同様にして分
散処理を行い、固形分10.2%、平均粒子径135nm、表面張力43dyn/cm、pH7.0の分散体D
BLCを作製した。

(インクジェット記録用インクIC-4)

| | |
|-------------|-----|
| ・分散体DBLC | 35部 |
| ・ジエチレングリコール | 10部 |
| ・グリセリン | 10部 |
| ・水 | 45部 |
| ・モノエタノールアミン | 若干量 |

上記の成分をよく混合し、0.25 μ mのメンブランフ
ィルターを用いて加圧濾過し、粘度2.6cps、表面
張力42dyn/cm、pH9.2のブルー色のインク

50部(固形分)に対してスチレン25部と α -ブチル
メタクリレート25部を加え、アゾビスイソブチロニ
トリルを触媒としてグラフト重合を行った。生成した高分
子にアンモニアを加えて中和し、溶媒であるメチルエチ
ルケトン除去しながら水を加え、全体を水/N-メチ
ルピロリドン系に転換した。以上のようにして、酸価1
54の水媒体系に乳化した状態にあるアクリルグラフト
化ウレタンエマルジョンポリマーLUPを作製した。
この物質は、親水性(水溶性)部分としては本発明にお
けるカルボキシル化ウレタンが作用し、疎水性(非水溶
性)部分としてはアクリル鎖が作用する機能分離構造を
とっていると考えられる。

【0096】上記で得られたアクリルグラフト化ウレタ
ンエマルジョンポリマーLUPを分散剤として用い、
以下の方法で、比較例4の分散体DBLC、インクジェ
ット記録用インクIC-4を作製した。

【0097】又、上記で得られた分散体DBLCを用い
て以下の比較例2のインクジェット記録用インクIC-
4を作製した。

ジェット記録用水系インクIC-4とした。

【0098】表2：インクジェット記録用インクに使用
した分散体、分散剤及び染料

| 実施例 | インク名 | 分散体 | | 分散剤 | | 染料 |
|--------|------|-------|------------|------------------------|-----|---|
| | | 名称 | 粒径 (nm) | 名称 | 濃度 | |
| 実施例 10 | BL-1 | DBL-1 | 165 | LUP-1 | 125 | C.I. DBL-60 (ウエットケーキ) |
| 実施例 11 | BL-2 | DBL-2 | 125 | LUP-2 | 230 | C.I. DBL-128 (ウエットケーキ) |
| | BL-3 | DBL-2 | 125 | LUP-2 | 230 | C.I. DBL-128 (ウエットケーキ) |
| 実施例 12 | Y-1 | DY-1 | 147 | LUP-3 | 115 | C.I. DY-64 (ウエットケーキ) |
| 実施例 13 | Bk-1 | DBk-1 | 170 | LUP-4 | 185 | C.I. DOR-13 C.I. DR-152 C.I. DBL-186 C.I. DBL-264 (以上、粉体) |
| | Bk-2 | DBk-1 | 170 | LUP-4 | 185 | C.I. DOR-13 C.I. DR-152 C.I. DBL-186 C.I. DBL-264 (以上、粉体) |
| 実施例 14 | R-1 | DR-1 | 143 | LUP-5 | 110 | C.I. DR-54 (粉体) |
| 実施例 15 | R-2 | DR-2 | 155 | LUP-6 | 100 | C.I. DR-152 (粉体) |
| 実施例 16 | Or-1 | DOr-1 | 155 | LUP-7 | 140 | C.I. DOR-13 (粉体) |
| 実施例 17 | Y-2 | DY-2 | 143 | LUP-8 | 250 | C.I. DY-64 (ウエットケーキ) |
| 実施例 18 | Bk-3 | DBk-2 | 240 | LUP-9 | 190 | 実施例 4 と同一 |
| 実施例 19 | Y-3 | DY-3 | 80 | LUP-8 | 250 | C.I. DY-64 (ウエットケーキ) |
| 比較例 1 | IC-1 | C-1 | 250 | ナフタレンスルホン酸系 | — | C.I. DBL-60 (ウエットケーキ) |
| 比較例 2 | IC-2 | C-2 | 300 | リグニンスルホン酸系 | — | C.I. DBL-128 (ウエットケーキ) |
| 比較例 3 | IC-3 | C-3 | 160 | スチレンアクリル酸系 | 150 | C.I. DBL-128 (ウエットケーキ) |
| 比較例 4 | IC-4 | DBLC | 135 | アクリルウレタンエマルジョン系 (LUAP) | 154 | C.I. DBL-60 (ウエットケーキ) |

【0099】〔性能評価〕次に、上記で得られた実施例 10～19 及び比較例 1～4 の各インクジェット記録用水系インクについて、①印字耐久、②保存安定性、③布帛への印字性能と染色性、④布帛染色の工程適性の評価を、下記の評価方法及び評価基準によって行った。この結果得られた各評価項目に対する、各インクについての評価結果を表 3 に示した。

【0100】① 印字耐久性試験

360dpi で 64ノズルを有するバブルジェット記録ヘッドを搭載したインクジェット記録装置に、インク供給チューブを介して実施例及び比較例の各インクを充填した。記録装置の駆動周波数は 6.2kHz、単ドットの液滴量は 80ng である。この条件で、1本おきの 32ノズルを用いた 3×10^8 パルスの連続吐出試験を実施した。判定は、初期及び 3×10^8 パルス吐出後に、それぞれ文書、ベタパターン及び罫線を含むテスト文書を印字し、印字性の劣化を評価した。その結果を表 3 に示す。

【0101】（評価ランク）

◎：濃度が高く鮮明な文字、液滴の吐出速度の低下なし。

○：鮮明な文字、均一で鮮やかなベタ印刷、よれの無い罫線印刷。

△：ややかすれた文字、濃度の低下が見られるベタ印刷、よれが発生している罫線印刷。

×：かすれが有り読みにくい文字、不均一で薄いベタ印刷、不吐出も発生し、乱れた罫線印刷。

尚、◎及び○が実用上問題のないレベルである。

【0102】② 保存安定性試験

実施例及び比較例の各インクジェット記録用インク 50ml を、内容積 100ml のショット耐熱瓶に詰めて密栓し、60℃で1ヶ月の促進保存試験を行った。判定は、保存後の粘度或いは平均粒子径の測定及び沈殿物生成の観察を行い、下記の基準で保存性の良否を判定した。その結果を表 3 に示す。

（評価ランク）

◎：粘度変化、pH変化のいずれもほとんどなし。又は、平均粒子径の増加が 20% 以内。

○：粘度上昇が初期に対して 10% 以内で、沈殿物は少ない。又は、平均粒子径の増加が 20～50% 以内。

△：粘度変化が初期に対して 10～50% 有り沈殿が発生している。又は、沈殿が発生し、再分散できない。

×：ゲル化している、或いは固い沈殿になっている。
尚、◎及び○が実用上問題のないレベルである。

【0103】③ 布帛への印字と染色試験

バブルジェットプリンターBJC-600（キヤノン製）を用いて、布帛上にカラー記録を行った。用いた布帛はポリエステルデシンで、これにポリビニルピロリドンの1%水溶液をパッドし（絞り率80%）乾燥してから、マイラーフィルムに両面粘着テープで貼り付けてプリンターで記録した。カラー印字後、マイラーフィルムから布帛を剥がしてから、180℃で5分間、HTスチーミング処理を行った。この後、常法により還元洗浄、水洗、乾燥を経て、ポリエステルの捺染物を得た。得られた捺染物の判定は、発色濃度、色調、及びシャープネスを下記の基準で評価した。その結果を表3に示す。

（評価ランク）

◎：全て良好。

○：異色間の境界部が少し渗んだ。

△：発色濃度やや低くしみ有り。

×：発色濃度やや低くしみが有り、洗濯堅牢性が悪い。

【0104】④ 布帛染色の工程適性試験

ポリエステル及び綿を用いて「③布帛への印字と染色試験」と同様の印字とスチーム処理を行い、その後、常法により還元洗浄、水洗、乾燥を経て、ポリエステル及び綿の捺染物を得た。得られた捺染物に対して④-1風合い及び④-2綿汚染の評価を行った。その結果を表3に示す。

（評価ランク）

④-1：風合い評価（タッチ評価）

○：実用上問題のないレベルである。

△：やや硬いが実用範囲。

×：硬く使用不可と判断。

④-2：綿汚染（グレイスケール評価）

○：4級以上。

△：3級以上。

×：3級未満。

【0105】表3：性能評価結果

| | 分散インク | 印字耐久性試験 | 保存安定性試験 | 染色試験 | 工程適性試験 | |
|-------|-------|---------|---------|------|--------|-----|
| | | | | | 風合い | 綿汚染 |
| 実施例10 | BL-1 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ○ |
| 実施例11 | BL-2 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ○ |
| | BL-3 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ○ |
| 実施例12 | Y-1 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ○ |
| 実施例13 | Bk-1 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ○ |
| | Bk-2 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ○ |
| 実施例14 | R-1 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ○ |
| 実施例15 | R-2 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ○ |
| 実施例16 | Or-1 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ○ |
| 実施例17 | Y-2 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ○ |
| 実施例18 | Bk-3 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ○ |
| 実施例19 | Y-3 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ○ |
| 比較例1 | IC-1 | ○ | △ | ○ | ○ | ○ |
| 比較例2 | IC-2 | ○ | △ | ○ | ○ | ○ |
| 比較例3 | IC-3 | △ | △ | ○ | △ | × |
| 比較例4 | IC-4 | ○ | ◎ | ○ | △ | × |

【0106】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、分散染料が良好な状態で微粒子分散され、且つ高い固形分濃度の分散体とした場合にも低粘度で、更に、その分散状態を長期間にわたり安定に維持し得る優れた保存安定性を示す分散染料の水系微粒子分散体が得られる。更に、本発明によれば、上記の優れた分散体を用いてインクジェット記録用インク又はインクジェット捺染用イン

クとした場合に、染色後の洗浄性及び綿汚染性を少なくすること等の染色工程に対する十分な適性を示し、布帛に対してカラー記録を行った場合に、吐出安定性に優れると共に、得られる染色物が、発色性、堅牢性、風合い及び綿汚染耐性において良好なものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】インクジェット記録装置のヘッドの縦断面図である。

【図2】インクジェット記録装置のヘッドの横断面図である。

【図3】図1に示したヘッドをマルチ化したヘッドの外観斜視図である。

【図4】インクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

【図5】インクカートリッジの縦断面図である。

【図6】記録ユニットの一例を示す斜視図である。

【符号の説明】

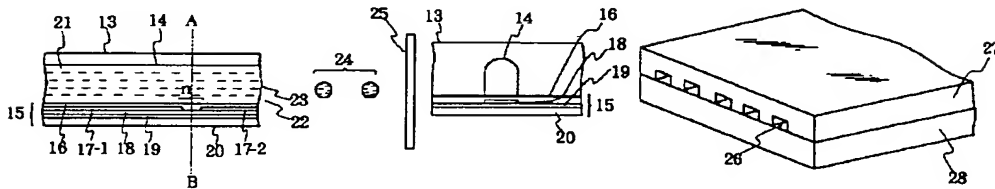
- 13 : ヘッド
14 : インク溝
15 : 発熱ヘッド
16 : 保護膜
17-1、17-2 : アルミニウム電極
18 : 発熱抵抗体層
19 : 蓄熱層
20 : 基板
21 : インク
22 : 吐出オリフィス (微細孔)
23 : メニスカス
24 : インク小滴
25 : 被記録材

- 26 : マルチ溝
27 : ガラス板
28 : 発熱ヘッド
40 : インク袋
42 : 栓
44 : インク吸収体
45 : インクカートリッジ
51 : 給紙部
52 : 紙送りローラー
53 : 排紙ローラー
61 : ブレード
62 : キャップ
63 : インク吸収体
64 : 吐出回復部
65 : 記録ヘッド
66 : キャリッジ
67 : ガイド軸
68 : モーター
69 : ベルト
70 : 記録ユニット
71 : ヘッド部
72 : 大気連通口

【図1】

【図2】

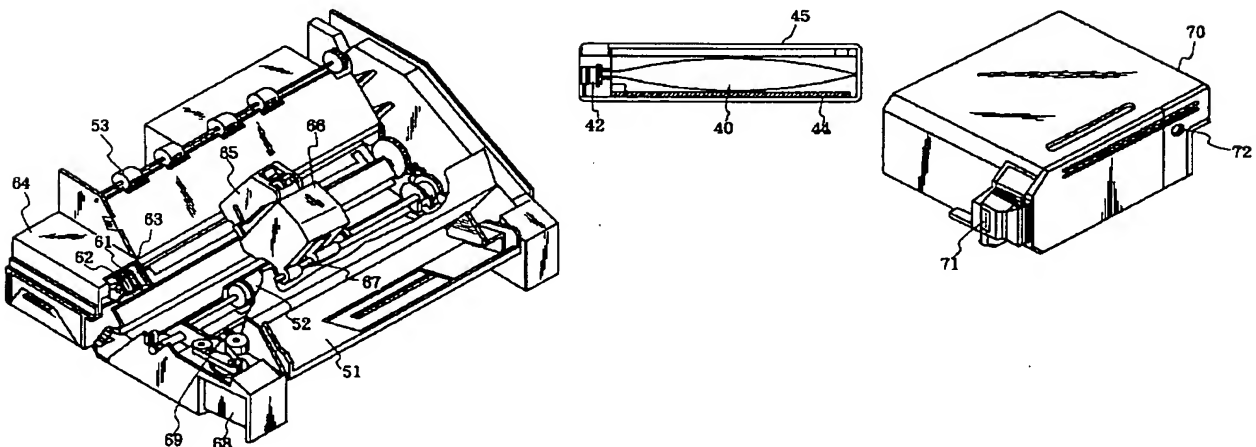
【図3】



【図4】

【図5】

【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶ 識別記号
D 0 6 P 5/00 1 1 1

F I
B 4 1 J 3/04 1 0 1 Y

(72)発明者 山本 智也
 東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キャ
 ノン株式会社内

(72)発明者 鈴木 真理子
 東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キャ
 ノン株式会社内

(72)発明者 袴田 慎一
 東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キャ
 ノン株式会社内

(72)発明者 城田 衣
 東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キャ
 ノン株式会社内